

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-157718

(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.Cl.

C08L 81/02

C08K 3/22

C08K 7/08

// C08G 75/02

(21)Application number : 06-330339

(71)Applicant : TONEN CHEM CORP

(22)Date of filing : 07.12.1994

(72)Inventor : MIKAWA NAOHIRO
ICHIKAWA KAZUHIRO
MIYOSHI MASARU
KIDO KANICHI

(54) POLYARYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a PAS resin composition having low molding shrinkage and excellent moldability and therefore suited for e.g. insert molding.

CONSTITUTION: This resin composition comprises 100 pts.wt. high-molecular-weight polyarylene sulfide obtained by heating a polyarylene sulfide produced by reacting an alkali metal sulfide with a dihaloaromatic compound in an organic amide solvent, condensing a part of the vapor phase in the reactor by cooling the vapor phase during the reaction, and returning the condensate to the liquid phase in a gas phase oxidizing atmosphere and 10-300 pts.wt. potassium titanate whiskers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-05646

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 19.03.2004

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-157718

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl.⁶ 戦別記号 場内整理番号 F I 技術表示箇所
C 0 8 L 81/02 L R G
C 0 8 K 3/22
7/08
// C 0 8 G 75/02 N T X

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平6-330339	(71)出願人	000221627 東燃化学株式会社 東京都中央区築地4丁目1番1号
(22)出願日	平成6年(1994)12月7日	(72)発明者	三川直浩 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東燃化学株式会社技術開発センター内
		(72)発明者	市川和宏 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東燃化学株式会社技術開発センター内
		(72)発明者	三好勝 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東燃化学株式会社技術開発センター内
		(74)代理人	弁理士松井光夫

(54) [発明の名称] ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 成形時の収縮率が小さく成形性に優れ、従つて、インサート成形用等に適しているPAS樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) 有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させ、かつ該反応中に反応缶の気相部分を冷却することにより反応缶内の気相の一部を凝縮させ、これを液相に還流せしめて製造したポリアリーレンスルフィド(イ)を、気相酸化性雰囲気下で加熱処理して得られる高分子量ポリアリーレンスルフィド100重量部、及び(B)チタン酸カリウムウイスカ-10~300重量部を含むポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させ、かつ該反応中に反応缶の気相部分を冷却することにより反応缶内の気相の一部を凝縮させ、これを液相に還流せしめて製造したポリアリーレンスルフィド(イ)を、気相酸化性雰囲気下で加熱処理して得られる高分子量ポリアリーレンスルフィド100重量部、及び(B)チタン酸カリウムウィスカーカー10~300重量部を含むポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項2】 (B) チタン酸カリウムウィスカーカーが、20~100重量部で含まれる請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 高分子量ポリアリーレンスルフィドが、ポリアリーレンスルフィド(イ)を、更に0.01~5.0重量%濃度の酸溶液により、100℃以下の温度で酸処理した後、気相酸化性雰囲気下で加熱処理して得られたものである請求項1又は2記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、収縮率が小さく、インサート成形等に適したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、インサート成形用のプラスチックスとしては、例えばポリブチレンテレフタレート(PBT)等が使用されていた。しかし、実用性の面から、剛性、耐衝撃性等の機械的強度に劣るという欠点があった。

【0003】かかる現状に鑑み、上記プラスチックスに換えて、例えばガラス繊維を含有させたポリフェニレンスルフィド(PPS)等が使用されている。しかし、これらは、成形時の収縮率が大きく成形性に劣る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、成形時の収縮率が小さく成形性に優れたポリアリーレンスルフィド(以下ではPASと略すことがある)樹脂組成物を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物を反応させ、かつ該反応中に反応缶の気相部分を冷却することにより製造したPASを、更に加熱処理して得られた高分子量PASに、所定量のチタン酸カリウムウィスカーカーを配合することにより、PASの収縮率を小さくし、成形性を著しく改善し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、(A) 有機アミド系溶媒

中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させ、かつ該反応中に反応缶の気相部分を冷却することにより反応缶内の気相の一部を凝縮させ、これを液相に還流せしめて製造したポリアリーレンスルフィド(イ)を、気相酸化性雰囲気下で加熱処理して得られる高分子量ポリアリーレンスルフィド100重量部、及び(B)チタン酸カリウムウィスカーカー10~300重量部を含むポリアリーレンスルフィド樹脂組成物である。

【0007】本発明の反応缶の気相部分を冷却することにより反応缶内の気相の一部を凝縮させ、これを液相に還流せしめてPAS(イ)を製造する方法としては、特開平5-222196号公報に記載の方法を使用することができます。

【0008】還流される液体は、水とアミド系溶媒の蒸気圧差の故に、液相バルクに比較して水含有率が高い。この水含有率の高い還流液は、反応溶液上部に水含有率の高い層を形成する。その結果、残存のアルカリ金属硫化物(例えはNa₂S)、ハログン化アルカリ金属(例えはNaCl)、オリゴマー等が、その層に多く含有されるようになる。従来法においては230℃以上の高温下で、生成したPASとNa₂S等の原料及び副生成物とが均一に混じりあった状態では、高分子量のPASを得られないばかりでなく、せっかく生成したPASの解重合も生じ、チオフェノールの副生成が認められる。しかし、本発明では、反応缶の気相部分を積極的に冷却して、水分に富む還流液を多量に液相上部に戻してやることによって上記の不都合な現象が回避でき、反応を阻害するような因子を真に効率良く除外でき、高分子量PASを得ることができるものと思われる。但し、本発明は上記現象による効果のみにより限定されるものではなく、気相部分を冷却することによって生じる種々の影響によって、高分子量のPASが得られるのである。

【0009】本発明においては、従来法のように反応の途中で水を添加することを要しない。しかし、水を添加することを全く排除するものではない。但し、水を添加する操作を行えば、本発明の利点のいくつかは失われる。従って、好ましくは、重合反応系内の全水分量は反応の間中一定である。

【0010】反応缶の気相部分の冷却は、外部冷却でも内部冷却でも可能であり、自体公知の冷却手段により行える。たとえば、反応缶内の上部に設置した内部コイルに冷媒体を流す方法、反応缶外部の上部に巻きつけた外部コイルまたはジャケットに冷媒体を流す方法、反応缶上部に設置したリフラックスコンデンサーを用いる方法、反応缶外部の上部に水をかける又は気体(空気、窒素等)を吹き付ける等の方法が考えられるが、結果的に缶内の還流量を増大させる効果があるものならば、いずれの方法を用いても良い。外気温度が比較的低いなら(たとえば常温)、反応缶上部に従来備えられている保温材を取外すことによって、適切な冷却を行うことも可

40 内部冷却でも可能であり、自体公知の冷却手段により行える。たとえば、反応缶内の上部に設置した内部コイルに冷媒体を流す方法、反応缶外部の上部に巻きつけた外部コイルまたはジャケットに冷媒体を流す方法、反応缶上部に設置したリフラックスコンデンサーを用いる方法、反応缶外部の上部に水をかける又は気体(空気、窒素等)を吹き付ける等の方法が考えられるが、結果的に缶内の還流量を増大させる効果があるものならば、いずれの方法を用いても良い。外気温度が比較的低いなら(たとえば常温)、反応缶上部に従来備えられている保温材を取外すことによって、適切な冷却を行うことも可

能である。外部冷却の場合、反応缶壁面で凝縮した水／アミド系溶媒混合物は反応缶壁を伝わって液相中に入る。従って、該水分に富む混合物は、液相上部に溜り、その水分量を比較的高く保つ。内部冷却の場合には、冷却面で凝縮した混合物が同様に冷却装置表面又は反応缶壁を伝わって液相中に入る。

【0011】一方、液相バルクの温度は、所定の一定温度に保たれ、あるいは所定の温度プロフィールに従ってコントロールされる。一定温度とする場合、230～275℃の温度で0.1～20時間反応を行うことが好ましい。より好ましくは、240～265℃の温度で1～6時間である。より高い分子量のPASを得るには、2段階以上の反応温度プロフィールを用いることが好ましい。この2段階操作を行う場合、第1段階は195～240℃の温度で行うことが好ましい。温度が低いと反応速度が小さすぎ、実用的ではない。240℃より高いと反応速度が速すぎて、十分に高分子量なPASが得られないのみならず、副反応速度が著しく増大する。第1段階の終了は、重合反応系内ジハロ芳香族化合物残存率が1モル%～40モル%、且つ分子量が3,000～20,000の範囲内の時点に行うことが好ましい。より好ましくは、重合反応系内ジハロ芳香族化合物残存率が2モル%～15モル%、且つ分子量が5,000～15,000の範囲である。残存率が40モル%を越えると、第2段階の反応で解重合など副反応が生じやすく、一方、1モル%未満では、最終的に高分子量PASを得難い。その後昇温して、最終段階の反応は、反応温度240～270℃の範囲で、1時間～10時間行なうことが好ましい。温度が低いと十分に高分子量化したPASを得ることができず、また270℃より高い温度では解重合等の副反応が生じやすくなり、安定的に高分子量を得難くなる。

【0012】実際の操作としては、先ず不活性ガス雰囲気下で、アミド系溶媒中のアルカリ金属硫化物中の水分量が所定の量となるよう、必要に応じて脱水または水添加する。水分量は、好ましくは、アルカリ金属硫化物1モル当り0.5～2.5モル、特に0.8～1.2モルとする。上記範囲を超えては、反応速度が小さくなり、しかも反応終了後の濾液中にフェノール等の副生成物量が増大し、重合度も上がらない。上記範囲未満では、反応速度が速すぎ、十分な高分子量の物を得ることができない。

【0013】反応時の気相部分の冷却は、一定温度での1段反応の場合では、反応開始時から行なうことが望ましいが、少なくとも250℃以下の昇温途中から行わなければならない。多段階反応では、第1段階の反応から冷却を行うことが望ましいが、遅くとも第1段階反応の終了後の昇温途中から行なうことが好ましい。冷却効果の度合いは、通常反応缶内圧力が最も適した指標である。圧力の絶対値については、反応缶の特性、攪拌状態、系内水分量、ジハロ芳香族化合物とアルカリ金属硫化物とのモ

ル比等によって異なる。しかし、同一反応条件下で冷却しない場合に比べて、反応缶圧力が低下すれば、還流液量が増加して、反応溶液気液界面における温度が低下していることを意味しており、その相対的な低下の度合いが水分含有量の多い層と、そうでない層との分離の度合いを示していると考えられる。そこで、冷却は反応缶内圧が、冷却をしない場合と比較して低くなる程度に行なうのが好ましい。冷却の程度は、都度の使用する装置、運転条件などに応じて、当業者が適宜設定できる。

10 【0014】ここで使用する有機アミド系溶媒は、PAS重合のために知られており、たとえばN-メチルピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタム等、及びこれらの混合物を使用でき、NMPが好ましい。これらは全て、水よりも低い蒸気圧を持つ。

【0015】アルカリ金属硫化物も公知であり、たとえば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム及びこれらの混合物である。これらの水和物及び水溶液であっても良い。又、これらにそれぞれ対応する水硫化物及び水和物を、それぞれに対応する水酸化物で中和して用いることができる。安価な硫化ナトリウムが好ましい。

【0016】ジハロ芳香族化合物は、たとえば特公昭45-3368号公報記載のものから選ぶことができるが、好ましくはp-ジクロロベンゼンである。又、少量(20モル%以下)のジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン又はビフェニルのパラ、メタ又はオルトジハロ物を1種類以上用いて共重合体を得ることができる。例えば、m-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、30 p,p'-ジクロロジフェニルエーテル、m,m'-ジクロロジフェニルエーテル、m,m'-ジクロロジフェニルエーテル、p,p'-ジクロロジフェニルスルホン、m,p'-ジクロロジフェニルスルホン、m,m'-ジクロロジフェニルスルホン、p,p'-ジクロロビフェニル、m,p'-ジクロロビフェニル、m,m'-ジクロロビフェニルである。

【0017】PASの分子量をより大きくするために、例えば1,3,5-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン等のポリハロ化合物を、パラ及びメタジハロ芳香族化合物の合計量に対して好ましくは5モル%以下の濃度で使用することもできる。

【0018】また、他の少量添加物として、末端停止剤、修飾剤としてのモノハロ化物を併用することもできる。

【0019】こうして得られたPAS(イ)は、当業者にとって公知の後処理法によって副生物から分離される。

【0020】本発明においては、上記のようにして得られたPAS(イ)に、更に酸処理を施すことが好ましい。該酸処理は、好ましくは100℃以下の温度、特に

好ましくは40～80℃の温度で実施される。該温度が上記上限を超えると、酸処理後のPAS分子量が低下するため好ましくない。また、40℃未満では、残存している無機塩が析出してスラリーの流動性を低下させ、連続処理のプロセスを阻害するため好ましくない。該酸処理に使用する酸溶液の濃度は、好ましくは0.01～

5.0重量%である。また、該酸溶液のpHは、酸処理後において、好ましくは4.0～5.0である。上記の濃度及びpHを採用することにより、被処理物であるPAS中の-SNa及び-COONa末端の大部分を-SH及び-COOH末端に転化することができると共に、プラント設備等の腐食を防止し得るため好ましい。該酸処理に要する時間は、上記酸処理温度及び酸溶液の濃度に依存するが、好ましくは5分間以上、特に好ましくは10分間以上である。上記未満では、PAS中の-SNa及び-COONa末端を-SH及び-COOH末端に十分に転化できず好ましくない。上記酸処理には、例えば酢酸、ギ酸、シュウ酸、フタル酸、塩酸、リン酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、ホウ酸、炭酸等が使用され、酢酸が特に好ましい。該処理を施すことにより、PAS中の不純物であるナトリウムを低減できる。上記酸処理を施すことにより、樹脂組成物の成形時における収縮率を更に減少せしめることができる。

【0021】次に、PAS(イ)は、気相酸化性雰囲気下で加熱処理される。該加熱処理は、公知の方法により実施することができる。加熱処理を行う温度は、好ましくは100～280℃、特に好ましくは170～250℃である。該温度が上記範囲未満では、加熱処理に要する時間が増加し、また上記範囲を越えては、処理したPASの溶融時の熱安定性が悪いので好ましくない。熱酸化処理に要する時間は、上記の加熱温度あるいは所望するPASの溶融粘度により異なるが、好ましくは0.5～25時間、特に好ましくは5～20時間である。該時間が、上記範囲未満では高分子量のPASが得られず、上記範囲を越えては、処理したPAS中にミクロゲルの発生が増加し好ましくない。

【0022】上記の加熱処理は、好ましくは空気、純酸素等又はこれらと任意の適当な不活性ガスとの混合物のような酸素含有ガスの気相酸化性雰囲気下で実施される。不活性ガスとしては、例えば水蒸気、窒素、二酸化炭素等又はそれらの混合物が挙げられる。上記の酸素含有ガス中の酸素の濃度は、好ましくは0.5～50体積%，特に好ましくは10～25体積%である。該酸素濃度が、上記範囲を越えてはラジカル発生量が増大し溶融時の増粘が著しくなり、また色相が暗色化して好ましくなく、上記範囲未満では、熱酸化速度が遅くなり好ましくない。

【0023】本発明の加熱処理を行う装置は、回分式でも連続式でもよく、公知の装置を使用することができる。例えば、攪拌機を備えた密閉容器中において、PA

Sを酸素含有ガスと接触させる装置等を挙げることができ、好ましくは、攪拌機を備えた流動層式熱酸化処理装置が使用される。該装置を使用すると、槽内の温度分布を小さくすることができる。その結果、熱酸化を促すことができると共に、分子量の不均一化を防止することができる。

【0024】成分(B)チタン酸カリウムウイスカーは、例え、一般式 $K_2O \cdot n(TiO_2)$ 又は $K_2O \cdot n(TiO_2) \cdot 1/2(H_2O)$ (式中、nは2～8の整数を示す)で示される単結晶纖維である。例え、4-チタン酸カリウム纖維、6-チタン酸カリウム纖維、又は8-チタン酸カリウム纖維等が挙げられ、これら单独でも、二以上の混合物であってもよい。該チタン酸カリウムウイスカーは、平均纖維径が好ましくは2.0μm以下、特に好ましくは0.3～1.5μm、平均纖維長が好ましくは5～50μm、特に好ましくは5～20μm、かつアスペクト比が好ましくは200以下、特に好ましくは5～70である。これらチタン酸カリウムウイスカーは、ビニルシラン、エポキシシラン、アミノシラン及びメルカプトシラン等のシランカップリング剤の一種以上で表面処理されていてもよい。

【0025】本発明の樹脂組成物において、成分(A)100重量部に対して成分(B)10～300重量部、好ましくは20～100重量部を配合する。成分(B)が上記範囲未満では、樹脂組成物の収縮率が増加して成形性が悪化する。上記範囲を越えては、剛性、耐衝撃性等の機械的強度の低下をもたらす。

【0026】本発明の樹脂組成物には、発明の目的を損なわない範囲で、慣用の添加剤を配合することができる。例え、無機充填材としてのシリカ、アルミナ、タルク、マイカ、カオリン、クレー、シリカアルミナ、酸化チタン、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム、窒化ケイ素、ガラス、ハイドロタルサイト、酸化ジルコニア等の粒状、粉末状あるいは鱗片状のもの、又はガラス纖維、炭素纖維、マイカセラミック纖維等の纖維状のものを配合することができる。これら無機充填材は、夫々単独で、あるいは二種以上組合せて用いることができる。また、これらの無機充填材は、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤で処理したものであってもよい。充填材の配合割合は、溶融加工性の観点等から、樹脂組成物中に30重量%以下が好ましい更に、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、離型剤、着色剤等の添加剤を配合することもできる。

【0027】以上のような各成分を混合する方法は、特に限定されるものではない。一般に広く使用されている方法、例え、各成分をヘンシェルミキサー等の混合機で混合する等の方法を用いることができる。

【0028】本発明の樹脂組成物は通常押出機で溶融混

練してペレット化した後、例えば射出成形あるいは圧縮成形して所望の形状に成形される。好ましくはインサート成形用として使用される。

【0029】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0030】

【実施例】実施例において、収縮率は、各試験片について樹脂流れ方向の寸法 (X_1) と該方向に直角の方向の寸法 (Y_1) を測定し、下記式を用いて、MD収縮率及びTD収縮率を算出して評価した。式中、 X_1 及び Y_1 は、夫々、樹脂流れ方向の金型の内寸法及び樹脂流れ方向に直角の方向の金型の内寸法を示す。

【0031】

【数1】

$$\text{MD収縮率 (\%)} = [(X_1 - X_2) / X_1] \times 100$$

【0032】

【数2】

$$\text{TD収縮率 (\%)} = [(Y_1 - Y_2) / Y_1] \times 100$$

溶融粘度 V_0 は、島津製作所製フローテスター-CFT-500Aを用いて320°C、荷重20kgf/cm²、L/D=10で6分間保持した後に測定した粘度(ポイズ)である。

【0033】

【重合実施例1】4m³オートクレーブに、フレーク状硫化ソーダ(60.8重量%Na₂S)523.1kgと、N-メチル-2-ピロリドン(以下ではNMPと略すことがある)1200kgを仕込んだ。窒素気流下攪拌しながら204°Cまで昇温して、水126.3kgを留出させた。その後、オートクレーブを密閉して180°Cまで冷却し、p-Dジクロルベンゼン(以下ではp-DCBと略すことがある)597.2kg及びNMP400kgを仕込んだ。液温150°Cで窒素ガスを用いて1kg/cm²Gに加压して昇温を開始した。液温220°Cで3時間攪拌しつつ、オートクレーブ上部の外側に巻き付けたコイルに20°Cの冷媒を流し冷却した。その後昇温して、液温260°Cで3時間攪拌し、次に降温させると共にオートクレーブ上部の冷却を止めた。オートクレーブ上部を冷却中、液温が下がらないように一定に保持した。反応中の最高圧力は、8.81kg/cm²Gであった。

【0034】得られたスラリーを常法により濾過、温水洗を繰り返し、130°Cで約4時間熱風循環乾燥機中で乾燥し、白色粉末状の中間製品を得た。

【0035】次に、上記の中間製品を5m³の熱酸化処理装置に仕込み、槽内温度220°Cで4時間攪拌した。その後、冷却して製品を得た。得られた製品(P-1)の溶融粘度 V_0 は1,500ポイズであった。

【0036】

【重合実施例2】4m³オートクレーブに、フレーク状

硫化ソーダ(60.6重量%Na₂S)524.8kgとNMP1200kgを仕込んだ。窒素気流下攪拌しながら204°Cまで昇温して、水125.4kgを留出させた。その後、オートクレーブを密閉して180°Cまで冷却し、p-DCB596.0kg及びNMP400kgを仕込んだ。液温150°Cで窒素ガスを用いて1kg/cm²Gに加压して昇温を開始した。液温が220°Cになった時点からオートクレーブ上部の外側に取り付けた散水装置により水を散水しオートクレーブ上部を冷却した。その後昇温を継続して液温を260°Cとし、次いで該温度で2時間攪拌した。次に降温させると共にオートクレーブ上部の冷却を止めた。オートクレーブ上部を冷却中、液温が下がらないように一定に保持した。反応中の最高圧力は、8.74kg/cm²Gであった。

【0037】得られたスラリーに対し常法により濾過、温水洗を2回行った。得た樹脂生成物(水約50重量%を含む)に水2400kg及び酢酸4.0kgを加え、50°Cで30分間攪拌した。攪拌後のpHは、4.6であった。樹脂を濾別し、水2400kgを加え30分間攪拌後濾過する操作を5回繰り返した。

【0038】130°Cで約4時間熱風循環乾燥機中で乾燥し、白色粉末状の中間製品を得た。

【0039】次に、上記の中間製品を5m³の熱酸化処理装置に仕込み、槽内温度220°Cで9.5時間攪拌した。その後、冷却して製品を得た。得られた製品(P-2)の溶融粘度 V_0 は3,280ポイズであった。

【0040】

【重合比較例】4m³オートクレーブに、フレーク状硫化ソーダ(60.8重量%Na₂S)523.1kgとNMP1200kgを仕込んだ。窒素気流下攪拌しながら204°Cまで昇温して、水124.3kgを留出させた。その後、オートクレーブを密閉して180°Cまで冷却し、p-DCB614.4kgとNMP400kgを仕込んだ。液温150°Cで窒素ガスを用いて1kg/cm²Gに加压して昇温を開始した。液温が255°Cになった時点で昇温を止め2時間攪拌した。次に200°Cまで1.5時間かけて降温した。反応中の最高圧力は、10.31kg/cm²Gであった。

【0041】得られたスラリーを常法により濾過、温水洗を繰り返し、130°Cで約4時間熱風循環乾燥機中で乾燥し、白色粉末状の中間製品を得た。

【0042】次に、上記の中間製品を5m³の熱酸化処理装置に仕込み、槽内温度220°Cで25時間攪拌した。その後、冷却して製品を得た。得られた製品(P-C1)の溶融粘度 V_0 は2,890ポイズであった。

【0043】

【実施例1～6、及び比較例1～5】上記のようにして得られたPPS100重量部に対して、表1に示す量(重量部)のチタン酸カリウムウイスカー(平均纖維径1.0μm、平均纖維長10μm、アスペクト比1.0、

Tibrex、商標、川鉄鉱業株式会社製)を混合し、次いで35mm ϕ 二軸押出機を用いて320℃の温度で溶融混練して、ペレットを作成した。得られたペレットから、シリンダー温度320℃、金型温度130℃に設定した、金型内寸法縦80mm(X₁)、横80mm*

* (Y₁)の射出成形機により、厚さ3mmの試験片を作成し、上記各収縮率を測定した。

【0044】以上の結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

表 1

	実施例						比較例				
	1 P-1	2 P-1	3 P-1	4 P-1	5 P-2 ^{*1}	6 P-2 ^{*1}	1 P-1	2 P-2 ^{*1}	3 P-C1 ^{*2}	4 P-C1 ^{*2}	5 P-C1 ^{*2}
(A) PAS種類											
(B) チタン酸カリウム											
ウィスカーコ配合量 (重量部)	25	45	70	100	25	70	5	8	25	45	70
<u>成形物物性</u>											
MD収縮率(%)	0.34	0.31	0.29	0.27	0.34	0.29	1.20	1.17	0.41	0.37	0.34
TD収縮率(%)	0.80	0.77	0.65	0.55	0.80	0.65	1.35	1.30	0.90	0.89	0.85

* 1 : 酢酸処理を施した例

* 2 : 反応缶の気相部分の冷却を実施しなかった例

実施例1～4は、本発明の範囲内で成分(B)の配合量を変化させたものである。該配合量を増加すると収縮率はいずれも低下した。実施例5及び6は、酢酸処理を施したPPSを使用したものである。収縮率は、いずれも良好であった。一方、比較例1及び2は、成分(B)の配合量を本発明の範囲未満としたものである。いずれもその収縮率は著しく大きい。比較例3～5は、反応缶の※

20※気相部分の冷却をせず製造したPPSを用いて、成分(B)の配合量を夫々実施例1～3と同一にしたものである。いずれも各実施例と比べて、その収縮率は大きい。

【0046】

【発明の効果】本発明は、成形時の収縮率が小さく成形性に優れたPAS樹脂組成物を提供する。

フロントページの続き

(72)発明者 木戸 貴一

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東燃化学株式会社技術開発センター内